

**DERWENT-ACC-NO: 1986-309901**

**DERWENT-WEEK: 198647**

**COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE: Reflective chromium mask mfr. - by etching chromium and chromium copper mixed layer using resist (J5 4.8.80)**

**PATENT-ASSIGNEE: CHOL S IGIJUTSU K[CHOLN]**

**PRIORITY-DATA: 1979JP-0009260 (January 31, 1979)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>	<b>MAIN-IPC</b>
JP 86048705 B	October 25, 1986	N/A	003	N/A
JP 55101946 A	August 4, 1980	N/A	000	N/A

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP 86048705B	N/A	1979JP-0009260	January 31, 1979

**INT-CL (IPC): G03F001/00, H01L021/30**

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP 86048705B**

**BASIC-ABSTRACT:**

Cr layer and Cr-Cu mixed layer are formed on glass sheet. Electron beam resist masking layer is placed on the mixed layer and desired pattern is formed on the resist layer by electron beam patterning. Cr and mixed layers are etched according to the pattern.

Used for LSI. (J55101946-A)

**CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3**

**TITLE-TERMS: REFLECT CHROMIUM MASK MANUFACTURE ETCH CHROMIUM CHROMIUM COPPER MIX LAYER RESIST**

**DERWENT-CLASS: G06 L03 P84**

**CPI-CODES: G06-B; G06-D03; G06-D06; G06-E02; G06-E04; G06-G18; L04-C06A;**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers: C1986-134336**  
**Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1986-231541**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-101946

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

識別記号

庁内整理番号  
7447-2H  
6741-5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)8月4日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 反射クロムマスクの製法

⑯ 出 願 人 超エル・エス・アイ技術研究組  
合  
川崎市高津区宮崎4丁目1番1  
号

⑰ 特 願 昭54-9260

⑱ 出 願 昭54(1979)1月31日

⑲ 発 明 者 橋岡清威

⑳ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

国分寺市東恋ヶ窪6丁目21番地

明 細 書

発明の名称 反射クロムマスクの製法

特許請求の範囲

1. ガラス板上にクロム層及びクロム・銅混合層を順次形成する工程と、前記クロム・銅混合層上に電子線レジスト層を形成する工程と、該レジスト層に電子線描画装置を用いて所定の図形を描画する工程と、前記レジスト層を選択的に除去して描画された形状に現像する工程と、前記クロム層及び前記クロム・銅混合層を前記レジスト層の残部を耐エッチングマスクにして選択的に除去して描画された図形と同形状に現像する工程と、前記クロム・銅混合層の残部を酸洗し、前記クロム・銅混合層を酸化クロム層に変える工程とを具備することを特徴とする反射クロムマスクの製法。

2. 前記クロム・銅混合層中の銅成分が10重量%から55重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の反射クロムマスクの製法。

(1)

発明の詳細な説明

本発明は電子線描画法によりフォトリソグラフィ用のクロムマスクを製作する方法に関する。

シリコンウエーハ等の下地基板上にフォトレジスト膜を塗布し、フォトマスクを重ねて密着露光する際、フォトマスクとして反射防止膜を持たないクロムマスクを使用する場合フォトマスクのフォトレジストに接する面の光反射率が高いので、この面と基板との間で多重反射が生じ基板の光反射率が高いときはリソグラフィの精度が低下する欠点がある。第1図はこの様子を示している。1は下地基板、2は下地基板1上に設けた金属層、3は下地基板1上に直接或いは金属層2を介して設けたフォトレジスト膜、4はガラス板41とクロム層42とから成るフォトマスクである。そこでリソグラフィの精度を向上するために、フォトマスク4のクロム層42上に酸化クロム層を重ねた低反射クロムマスクが主として使用されている。

他方、リソグラフィの分野で電子線を走査してテレビジョンのように図形を描く電子線リソグラ

(2)

ファイが出現し、マスク製作でも真空中で電子線描画によるマスク製作が普及してきた。即ち、電子線をコンピュータ制御によつて走査およびオン、オフして電子線レジストを塗布したクロムブランク板（ガラス板上にクロム層を重ねたもの）上に集積回路図形を繰返して描画し、次に現像、ポストベーク、エッチング工程を経てマスクを製作することが行なわれている。このような方法でマスクを製作する場合、低反射マスクを得るためにガラス板上にクロム層及び酸化クロム層を順次重ねたブランク板を使用すると、第2図に示すように酸化クロム層43は電気絶縁性のためにその層及びその上の電子レジスト層5内に電子線によつて負の電荷が蓄積し、それが時々放電してマスク欠陥の原因となる。なお、第2図中6は高圧電源、7は電子銃である。

そこで、電荷の蓄積を防止するためには、絶縁層のないブランク板を使用しなければならないが、前述したように絶縁層がないと反射率の高いマスクとなり精度が低下する。

(8)

除去して描画された図形と同形状に、現出する工程(e)と、クロム・銅混合層の残部上よりレジスト層を除去する工程(f)と、クロム・銅混合層を酸洗いで酸化クロム層に変換する工程(g)とを具備する点にある。工程(h)は共蒸着法により行なわれる。即ち、例えば、蒸着装置のベルジヤ内にクロム及び銅を別々に加熱できるように収納し、最初クロムを加熱蒸着してガラス板上にクロム層を蒸着し、次にクロムと銅をそれぞれ加熱蒸着してガラス板上にクロム・銅混合層を形成する。混合層のクロムと銅との組成はクロム及び銅の蒸着速度比を制御することにより任意に調整することができる。工程(d)はレジスト層に描画された図形を現像する工程、ポストベークする工程及びレジスト層を選択エッチングする工程から構成される。工程(d)と工程(e)とを同一エッチング液により連続して行なうこともできる。工程(g)ではクロム・銅混合層を酸洗いすると、混合層の銅だけが溶け出しクロムは酸化され酸化クロムとなり、酸化クロムは酸に侵されないでクロム層と酸化クロム層とから成

(5)

本発明の目的は、マスク製作時に電荷の蓄積がなくかつマスク使用時に多電反射を生じにくい低反射クロムマスクの製法を提供することにある。

かかる目的を達する本発明低反射クロムマスクの製法の特徴とするところは、ガラス板上にクロム層及びクロム・銅混合層を順次形成したブランク板を準備し、クロム層及びクロム・銅混合層を電子線描画法、現像、ポストベーク、エッチング工程により所定形状に現出（整形）し、しかる後クロム・銅混合層を酸洗いでクロム・銅混合層を酸化クロム層に変えるようにした点にある。

更に本発明の特徴を具体的に言えば第3図に示すように、ガラス板上にクロム<sup>層</sup>及びクロム・銅混合層を順次形成してブランク板を形成する工程(a)と、ブランク板のクロム・銅混合層上に電子線レジスト層を形成する工程(b)と、レジスト層に電子線描画装置を用いて所定の図形を描画する工程(c)と、レジスト層を選択的に除去して描画された形状に現像する工程(d)と、レジスト層が被覆されていないクロム・銅混合層及びクロム層を選択的に

(4)

る2層が得られる。クロム・銅混合層を上述した共蒸着で製作した場合、それを硝酸に浸すとクロムが50重量%以上の組成ではクロムが連続層を生成しているので銅は溶け出さず、混合層表面が少しくも程度である。また、銅が90重量%以上では銅が連続層となつていたので硝酸処理によつて銅が溶ければクロムは酸化されて粉末状になつてしまう。そして銅が10重量%から55重量%の領域の混合層は硝酸に浸せば銅が溶け出し、クロムは酸化されて酸化クロム層を残留する。この酸化クロム層をオージェ分析した結果、酸素とクロムの原子比はほぼ1:1で、銅は殆ど残留しないことがわかつた。この酸化クロム層は厚さによつて多少色が変わるが、厚くなれば黒褐色を呈し、薄い場合は褐色で光反射率は低い。また密度で硬いのでフォトマスクとして密着露光に十分な耐性を持つ。

以上のように本発明によれば、クロム層及びクロム・銅混合層は導体であるため電子描画の際に電荷が蓄積するかそれとはなくなり、また電子線描

(6)

面被クロム・銅混合層を酸化クロム層に変換するため低反射のクロムマスクを得ることが出来る。

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

基板ガラス上に真空蒸着法によりクロム700Å、次にクロム35Å、銅75Åの混合層400Åを蒸着しブランク板を製作する。このブランク板に電子線レジストを塗布し、プレバーク後電子線描画装置に必要な図形を描画する。次に装置からブランク板を取り出し、現像、ポストバーク後エッチングし最後にレジストを除去すれば通常のマスク処理工程が終了する。エッチングではクロム・銅混合層は、硝酸第2セリウムアンモニウム170gを水1ℓに溶解し、過塩素酸45ccを加えたエッチング液を用いてクロム層と同時にエッチングできる。更に、水で2倍に希釈した硝酸に上記マスクを浸せば、混合層内の銅が溶け出し、残りのクロムは酸化されて酸化クロムとなる。しかし、混合層の下側にある密なクロム層は反応せずに残るので下側より基板、クロム層、酸化クロム層の構造となり、表面は褐色乃至黄褐色に変わる。この

(7)

孔質クロム層を用いれば、その全部が酸化されて酸化物層厚さの制御は容易となる。

図面の簡単な説明

第1図は密着露光を説明するための概略断面図、第2図は電子線描画法を説明するための概略断面図、第3図(a)乃至(d)は本発明製法を説明するための概略工程図である。

4…フォトマスク、41…ガラス板、42…クロム層、43…酸化クロム層、5…電子線レジスト層、6…高圧電線、7…電子銃。

代理人 弁理士 薄田利幸

(9)

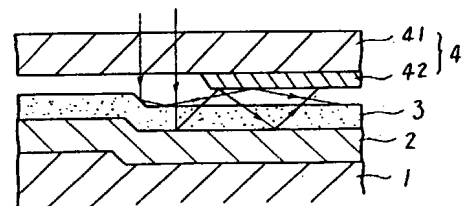
低反射処理をしたクロムマスクは十分水洗して検査等の次の工程を経過して出来上る。このように製作した低反射クロムマスクを用いれば、密着露光の際にハーレーションがなく高精度の焼付けが可能となる。

尚、クロム蒸着膜に銅を加えて光学濃度を増加させる試みがあるが、本発明では銅は反応性のクロム層を製造するための介在物に過ぎず、クロム・銅混合層の酸化後光学濃度を増すために銅を残す必要はない。事実混合層の銅は硝酸によつて溶解し去られて残っていない。このように本発明はクロムの一定の厚さの層を酸化するために多孔質クロム層を用いることと同じ考えで、多孔質層の介在物に硝酸に可溶性銅を使用しているに過ぎない。硝酸に溶けやすく固溶体をつくらぬ金属であれば銅以外に銀でも良い。

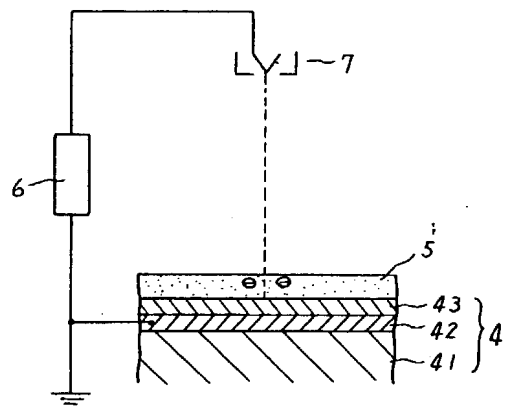
クロムをブランク板として集積回路図形を製作後溶液酸化する方法では、クロムがち密なため極く表面側しか酸化されず酸化膜厚さの制御は困難である。従つて、本発明製法のように事実上の多

(8)

第1図



第2図



## 第 3 図

